

云、贵、川地区不同变质程度煤中稀土元素含量研究

董国文¹, 徐 芃², 姚多喜³, 王 馨⁴

(1、三明学院 化学与生物工程系, 福建 三明 365004; 2、厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005;

3、安徽理工大学, 安徽 淮南 232001; 4、淮北煤炭师范学院, 安徽 淮北 235000)

摘要:以我国云、贵、川地区煤为研究对象,采用 HR- ICP- MS法测试了三种不同变质程度煤中稀土元素含量,得知褐煤中稀土元素含量偏低,肥煤、无烟煤中稀土元素含量在正常水平。三种煤稀土元素的分布模式与华南煤、中国煤一致,稀土元素来源主要是陆源,与变质程度关系不大。

关键词:煤; 变质程度; 稀土元素; 地球化学

中图分类号: TG146.4*5

文献标识码: A

文章编号: 1673- 4343(2007) 02- 0175- 05

Geochemistry of REE in Different Ranks of Yunnan, Guizhou and Chongqing Coal

DONG Guo- wen¹, XU Peng², YAO Duo- xi³, WANG Xin⁴

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 4. Huaibei Coal Industry Normal College, Huaibei 235000, China)

Abstract: In this paper, the coal in Yunnan, Guizhou and Chongqing are taken as study object, and the Content of rare earth elements in the coal is tested by HR- ICP- MS method; and geochemical feature of REE are analyzed. The results show that different coals have different contents of REE, The similarity of REE contents in bituminous coals and anthracite confirm that the metamorphism slightly influences the REE content in coal.

Keywords: Coal ; different rank; rare earth elements; geochemistry

通常将位于元素周期表第六周期第三副族的镧系元素和元素周期表第五周期第三副族的钇称为稀土元素。对煤中稀土元素的研究具有多方面的意义,比如地质成因方面,稀土元素可以提供多种地质信息,诸如指示物源、环境、岩石成因等^[1];资源的利用方面,如在俄罗斯远东、库兹涅茨和其它一些煤盆地发现有高含量稀土元素的煤,这些含量高达 300 μ g/g ~1000 μ g/g 的煤有望作为稀土(REE)矿产新的来源^[2]。大量煤中稀土元素的研究表明,煤的稀土元素组成与煤的成熟度(RO)无关,煤中稀土元素的含量主要受陆源输入物的控制^[3]。本文

在前人的研究基础上,选取我国云、贵、川地区煤为研究对象,根据测试的稀土含量及煤质分析,对云、贵、川地区中煤的稀土元素环境地球化学特征进行分析。

1 样品与测试

1.1 煤样的稀土元素分析

本次研究的样品为云南小龙潭矿区的褐煤,贵州六盘水矿区的肥煤和重庆松藻矿区无烟煤。具体采集情况见表 1。

样品处理流程:称取 $m=(0.1000\pm0.0001)$ g 试样

表 1 原煤采集样品一览表

变质程度	煤种	时代	采样地点	备注
低变质	褐煤	第三纪	沼坝露天煤矿	28 个分样的混合
中变质	肥煤	二叠纪	汪家寨煤矿	全层样
高变质	无烟煤	二叠纪	松藻煤矿	全层样

收稿日期: 2007- 03- 20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40133010)

作者简介: 董国文(1981-),男,安徽宿松人,助教。

于聚四氟乙烯密闭溶样罐中, 加 1mL 硝酸(1:1), 3mL 氢氟酸混均后加盖密闭, 于微波炉上 1000W 预热 1.0min, 冷却后转移到自动控温电热板上 160 消解 48h。

待消解完全后, 冷却至室温, 开启密闭盖, 蒸至近干。加 1mL 高氯酸, 蒸至白烟冒尽。冷却后, 加 2mL 硝酸, 于自动控温电热板上加热使盐类溶解, 蒸至近干。加 1.5mL 硝酸, 加盖旋紧密闭, 于自动控温电热板上 160 加热溶解 12h 后, 冷却至室温, 开启密闭盖, 加盖摇匀, 于自动控温电热板上 80 保温 10h。

冷却后, 开启封闭盖, 将溶液转移至 50mL 容量瓶, 用硝酸溶液清洗溶样罐, 清洗液合并到该容量瓶中, 再用硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀得到试样

溶液。

必要时, 可分取一定体积试样溶液进行稀释。稀释倍数视样品中被测元素的含量而定。稀释后, 被测试样溶液中的被测元素含量应落在工作曲线内。

实验是在北京核工业地质分析测试研究中心完成的[仪器型号: 德国 Finnigan-MAT 公司生产的高分辨电感耦合等离子质谱仪(HR-ICP-MS)]。为检验方法的可靠性, 在进行原煤微量元素测定的同时还测定美国国家标准局的标准参考物质: 煤样 NBS1635; 同时为克服美国标样测定的元素较少这一缺陷, 在测试的过程中采取送 1 个平行样品分别进行检验, 检验结果基本同文献报道的其它地区煤样变化趋势一致。不同煤种稀土元素测试统计结果见表 2。

表 2 不同煤种稀土元素测试统计结果

元素	褐煤			肥煤			无烟煤			中国煤 ^[4]	
	含量/ μg/g	富集 系数	水平	含量/ μg/g	富集 系数	水平	含量/ μg/g	富集 系数	水平	均值	范围/ μg/g
La	1.7	0.25	L	26.8	0.58	N	27.2	0.55	N	17.79	2.25- 37.81
Ce	3.43	0.25	L	56.2	0.61	N	54.9	0.56	N	35.06	4.96- 77.08
Pr	0.42	0.29	L	6.53	0.66	N	5.79	0.55	N	3.76	0.623- 7.959
Nd	1.68	0.29	L	25.1	0.64	N	20.9	0.50	N	15.03	2.90- 30.41
Sm	0.38	0.32	L	5.44	0.69	N	4.10	0.49	N	3.01	0.64- 5.84
Eu	0.08	0.32	L	0.89	0.52	N	0.75	0.41	N	0.650	0.14- 1.22
Gd	0.41	0.31	L	5.68	0.64	N	3.90	0.41	N	3.370	0.82- 6.084
Tb	0.06	0.30	L	0.88	0.65	N	0.60	0.41	N	0.517	0.136- 0.91
Dy	0.36	0.29	L	5.42	0.66	N	3.44	0.39	N	3.141	0.833- 5.269
Ho	0.07	0.26	L	1.05	0.55	N	0.70	0.34	N	0.731	0.184- 1.283
Er	0.20	0.25	L	3.09	0.57	N	2.03	0.35	N	2.081	0.466- 3.685
Tm	0.03	0.23	L	0.44	0.50	N	0.28	0.30	N	0.335	0.071- 0.621
Yb	0.15	0.19	L	2.72	0.53	N	1.77	0.32	N	1.975	0.41- 3.81
Lu	0.03	0.24	L	0.39	0.46	N	0.25	0.28	N	0.323	0.07- 0.66
Y	1.76	0.56	N	28.2	1.35	N	17.7	0.79	N	8	0.5- 22

1.2 煤样的煤质分析

煤样的煤质分析主要是测试了褐煤、肥煤和无烟煤的煤灰化学成分。元素分析和煤灰化学成分分析是按国标《煤质分析试验方法一般规定》^[7]。其结果见表 3。

2 结果与讨论

2.1 褐煤中稀土元素分布特征

2.1.1 褐煤中稀土元素含量及质量分数

褐煤中稀土元素含量见图 1 和表 2。从图 1 和表 2 可知: 小龙潭褐煤中稀土元素含量普遍较低, 含量为 1~10 μg/g 的元素有: La、Ce、Nd、Y; 含量为 0.1~1 μg/g 的元素有: Pr、Sm、Gd、Dy、Er、Yb; 含量< 0.1 μg/g 的元素有: Eu、Tb、Ho、Tm、Lu。与中国煤的

表 3 煤灰成分分析表

煤层	编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
褐煤	1	10.63	8.06	12.02	29.46	2.74	33.80	0.68	0.37	0.00	0.32
肥煤	2	53.38	22.07	10.15	5.24	0.77	5.30	1.39	0.75	0.00	0.14
无烟煤	3	45.00	28.70	14.09	2.35	0.69	2.68	2.80	0.87	0.00	0.29

注: 实验在安徽煤田地质测试中心完成

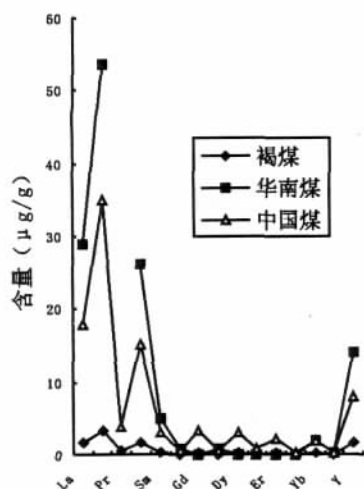


图1 褐煤中稀土元素含量

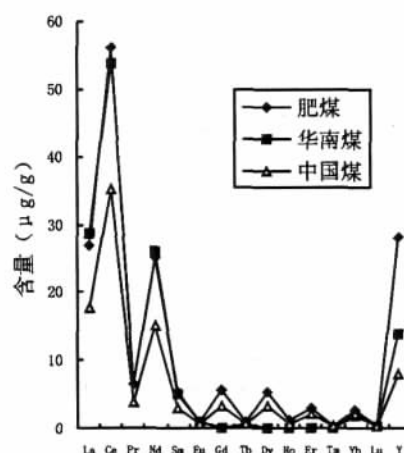


图2 肥煤稀土元素含量对比

平均含量相比, 15种稀土元素含量均小于中国煤的平均值。

以褐煤中稀土元素的含量值与中国煤中该元素的均值之比(R)作为衡量云南小龙潭褐煤中稀土元素质量分数水平的标准。 $R>4$, 表示元素为“高”质量分数水平; $R<1/4$, 表示“低”质量分数水平;否则为“正常”质量分数水平。

从表2可知:褐煤中稀土元素均是“低”质量分数水平。

2.1.2 褐煤中稀土元素的分散与富集

根据测试结果, 计算出小龙潭褐煤的LREE(轻稀土元素总量)为 $7.69\mu\text{g/g}$, HREE(重稀土元素总量)为 $1.31\mu\text{g/g}$, REE为 $9.00\mu\text{g/g}$, 富集系数计算结果见表2。可见, 褐煤中稀土元素大都为亏损型微量元素, 只有元素Y为正常型元素。

2.2 肥煤中稀土元素分布特征

2.2.1 肥煤中稀土元素的含量及质量分数

从表2可知:肥煤中稀土元素含量 $>50\mu\text{g/g}$ 的元素有:Ce; 含量为 $10\sim50\mu\text{g/g}$ 的元素有:La、Nd、Y; 含量为 $1\sim10\mu\text{g/g}$ 的元素有:Pr、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Yb; 含量 $<1\mu\text{g/g}$ 的元素有:Eu、Tb、Tm、Lu。

肥煤与中国华南煤、中国煤的平均含量值对比, 见表2和图2。由表2和图2可知, 六盘水肥煤中稀土元素La、Nd、Eu的含量小于中国华南煤的平均值, 大于中国煤的平均值;Ce、Sm、Lu的含量大于中国华南煤、中国煤的平均值;Pr、Gd、Dy、Ho、Er、Tm的含量大于中国煤的平均值;Tb、Yb的含量大于中国华南煤和中国煤的平均值;Y的含量大于中国华南煤和中国煤的平均值。

可见, 肥煤中稀土元素均是“正常”质量分数水平。

2.2.2 肥煤中稀土元素的分散与富集

根据测试结果计算出肥煤中稀土元素LREE为 $121\mu\text{g/g}$, HREE为 $19.7\mu\text{g/g}$, REE为 $141\mu\text{g/g}$, 富集系数计算结果见表2。可见, 除元素Lu为亏损型微量元素外, 其它稀土元素都为正常型微量元素。

2.3 无烟煤中稀土元素分布特征

2.3.1 无烟煤中稀土元素的含量及质量分数

无烟煤中稀土元素含量见表2和图3。由表2

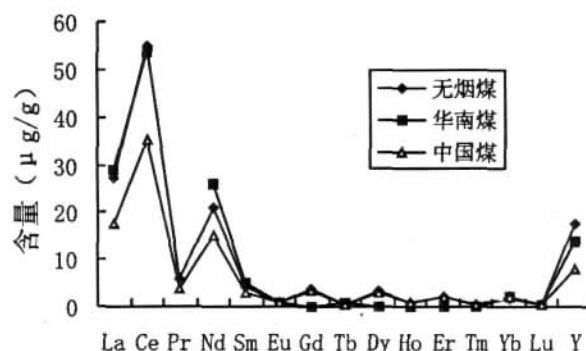


图3 无烟煤稀土元素含量对比

和图3可知, 重庆松藻矿区无烟煤中稀土元素含量 $>50\mu\text{g/g}$ 的元素有:Ce; 含量 $10\sim50\mu\text{g/g}$ 的元素有:La、Nd、Y; 含量为 $1\sim10\mu\text{g/g}$ 的元素有:Pr、Sm、Gd、Dy、Er、Yb; 含量为 $0.1\sim1\mu\text{g/g}$ 的元素有:Eu、Tb、Ho、Tm、Lu。

与中国华南煤、中国煤平均值相比, 松藻无烟煤中稀土元素Nd、Eu、Tb的含量小于中国华南煤的平均值, 大于中国煤的平均值;Ce、Y的含量大于中国华南煤和中国煤的平均值;Pr、Gd、Dy的含量大于中国煤的平均值;La、Sm的含量小于中国华南煤的平均值, 大于中国煤的平均值;Ho、Er、Tm的含量小于中国煤的平均值;Yb的含量小于中国

华南煤和中国煤的平均值;Lu的含量小于中国华南煤和中国煤的平均值。

可见,无烟煤中稀土元素均为“正常”质量分数水平稀土元素,无“高”质量分数水平和“低”质量分数水平的稀土元素。

2.3.2 无烟煤中稀土元素的分散与富集

无烟煤中稀土元素 LREE 为 $114\mu\text{g/g}$, HREE 为 $13.0\mu\text{g/g}$, REE 为 $127\mu\text{g/g}$, 富集系数计算结果见表 2。可见,正常型微量元素有: La、Ce、Pr、Nd 和 Y; 亏损型微量元素有: Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu; 无烟煤中无强烈富集型和富集型稀土元素。

2.4 褐煤、肥煤和无烟煤燃烧产物中稀土元素分布模式对比

褐煤、肥煤和无烟煤燃烧产物中稀土元素分布模式见图 4 至图 7。

由图 4 至图 7 可以看出,肥煤和无烟煤中稀土元素含量分布曲线相似,含量相差不大,且明显不同于褐煤中稀土元素含量分布曲线。说明生成于二叠纪的无烟煤和肥煤中的稀土元素含量明显大于生成于第三纪的褐煤中的稀土元素含量。相关分析和聚类分析表明,稀土元素与 Si、Al 都高度正相关^[3]。粘土矿物是煤中的主要无机组分,是机械搬运而来的,指示的是陆源性质,其含量大体反映

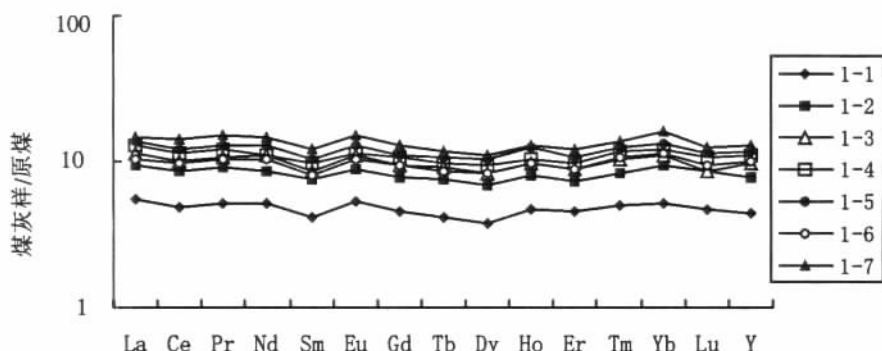


图 4 褐煤燃烧产物中稀土元素分布模式

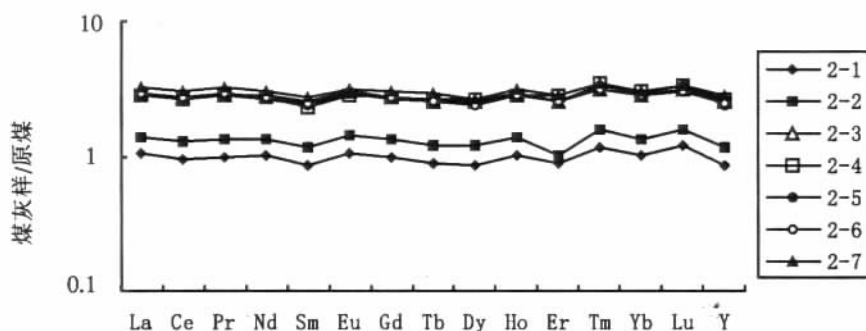


图 5 肥煤(200 目)燃烧产物中稀土元素分布模式

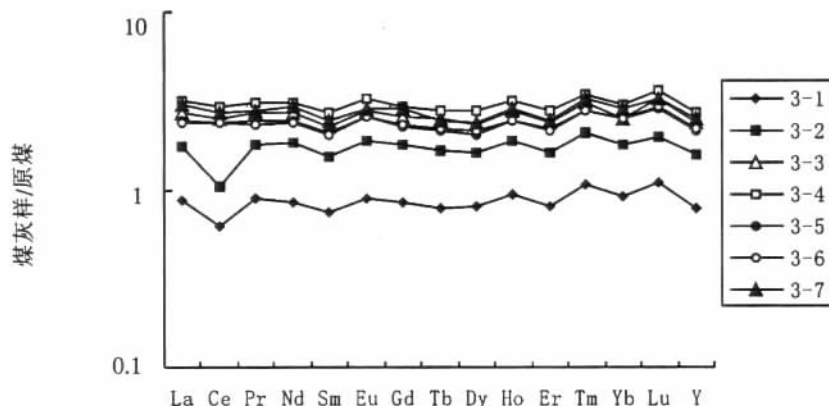


图 6 肥煤(250 目)燃烧产物中稀土元素分布模式

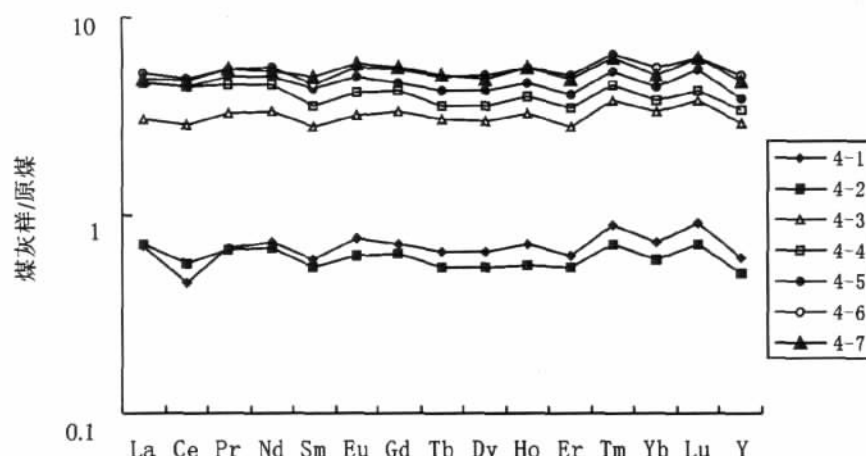


图7 无烟煤燃烧产物中稀土元素分布模式

陆源物质供应的程度。从表3可知,肥煤、无烟煤中 SO_2 、 Al_2O_3 含量分别为 53.38%、22.07% 和 45.00%、28.70%, 明显高于褐煤的 10.63%、8.06%, 因而认为 S、Al 对稀土元素来源起很大的作用, 同时与烟煤和肥煤中的稀土元素含量明显大于褐煤中的稀土元素含量的结论一致。一般来说, 黄铁矿指示的是海相环境, 而稀土元素主要来源是陆源的, 海相环境具有 Ca、S 高而 Si、Al 低的特征, 表3中褐煤其 Ca、S 含量明显高于肥煤、无烟煤的含量, 因而认为 Ca、S 对稀土元素来源的贡献不大, 赋存于黄铁矿中的稀土元素也不多。

3 结论

综上所述: (1) 不同形成时代和不同煤田的煤中稀土元素含量存在很大差异, 但稀土元素的分配曲线跟华南煤及中国煤存在相似性, 这表明煤层沉积和演化过程的相似性, 在成岩过程中, 稀土元素基本上不受其影响; (2) 煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑供给, 肥煤和无烟煤形成时的陆源碎屑供给基本类似, 变质程度的不同是它们的最大差别, 但肥煤和无烟煤中稀土元素的含量接近, 分别为 $141\mu\text{g/g}$ 和 $127\mu\text{g/g}$, 表明煤的变质作用对煤中稀土元素含量的影响较小, 这是稀土元素地球化学性质稳定性的表现之一; (3) 稀土元素的含量随成煤

时代由老至新, 有由高变低的趋势。

致谢: 本次实验是在北京核工业地质分析测试研究中心和安徽煤田地质测试中心完成的, 在此对给予帮助的实验老师表示感谢!

参考文献:

- [1] HENDERSON P. Rare earth element geochemistry [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 1984: 343 - 374.
- [2] SEREDIN V V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits [J]. Int. J. Coal Geology, 1996, 30: 101- 129.
- [3] 赵志根, 唐修义, 杨起, 等. 哈密、淮北煤变质程度与稀土元素的关系研究[J]. 中国矿业大学学报, 2001, 30(2): 165- 169.
- [4] 赵志根. 含煤岩系稀土元素地球化学研究[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2002: 1- 17.
- [5] 姚多喜, 支霞臣, 王馨. 煤及其燃烧产物飞灰和底灰中稀土元素地球化学特征及集散规律[J]. 地球化学, 2003, 32(5): 491- 499.
- [6] 戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 临沧锆矿褐煤的稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 2002, 31(3): 300- 308.
- [7] 李英华. 煤质分析应用技术指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 1998.

(责任编辑: 赖文忠)